

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-189710

(43)Date of publication of application : 13.07.1999

(51)Int.Cl.

C08L 67/02
 C08K 3/22
 C08K 3/34
 C08K 5/02
 C08K 7/02
 //(C08L 67/02
 C08L 27:12)

(21)Application number : 10-287157

(71)Applicant : GENERAL ELECTRIC CO <GE>

(22)Date of filing : 09.10.1998

(72)Inventor : TAKEKOSHI TOHRU
 KHOURI FARID FOUAD
 MERCX FRANCISCUS PETRUS MARIA
 DE MOOR JOHANNES JACOBUS MARIA

(30)Priority

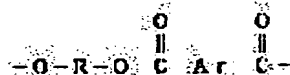
Priority number : 97 950092 Priority date : 14.10.1997 Priority country : US

(54) FLAME-RETARDANT BLEND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a flame-retardant composition having a reduced amount of a halogenated flame-retardant by including a specific thermoplastic polyester material, an organic flame-retardant, antimony oxide, organic clay and a fluorocarbon polymer.

SOLUTION: This flame-retardant composition is obtained by adding (B) 5-20 wt.% of a halogenated organic flame-retardant, (C) 1-5 wt.% of an antimony oxide [preferably antimony (mono)oxide, antimony trioxide, or antimony tetroxide], (D) 0.25-5 wt.% of organic clay and (E) 0.02-2 wt.% of a fluorocarbon polymer to (A) a thermoplastic polyester material having a structural unit of the formula (R is a 2-20C bifunctional hydrocarbon; Ar is a 6-15C bifunctional aromatic group) [preferably a poly(ethylene terephthalate), a poly(propylene terephthalate), a poly(butylene terephthalate) or the like], preferably the component D comprises a layered silicate subjected to ion exchange with an organic cation.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.10.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-189710

(43) 公開日 平成11年(1999) 7 月13日

(51) Int.Cl. ⁸		識別記号	F I
C 0 8 L	67/02		C 0 8 L 67/02
C 0 8 K	3/22		C 0 8 K 3/22
	3/34		3/34
	5/02		5/02
	7/02		7/02
審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願平10-287157		(71) 出願人 390041542
(22) 出願日	平成10年(1998)10月 9 日		ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ GENERAL ELECTRIC CO MPANY
(31) 優先権主張番号	0 8 / 9 5 0 0 9 2		アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ クタディ、リバーロード、1 番
(32) 優先日	1997年10月14日		(72) 発明者 トール・タケコシ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スコテ ィア、ドロマズ・ロード、171番
			(72) 発明者 ファリド・フォード・コウリ
			アメリカ合衆国、ニューヨーク州、クリフ トン・パーク、タマラック・レーン、6 番
			(74) 代理人 弁理士 生沼 徳二
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性ブレンド

(57) 【要約】

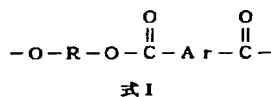
【課題】 ハロゲン化された難燃剤の量を低減した新規な難燃性組成物。

【解決手段】 熱可塑性のポリエステルおよびコポリエステル材料、ハロゲン化された有機難燃剤、酸化アンチモン、有機粘土、ならびにフルオロカーボンポリマーからなる実質的に難燃性の組成物を提供する。また、ガラス繊維および安定剤を含む組成物も提供される。有機粘土とフルオロカーボンポリマーの組合せは、本発明の組成物の難燃性に対して相乗効果を示す。この相乗効果により、本発明の難燃性組成物中のハロゲン化された有機難燃剤の量を低減することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 式 I

【化 1】



【式中、R は約 2 ～ 約 20 個の炭素原子を含有する二価の炭化水素基を表し、Ar は C₆ ～ C₁₅ の置換または非置換で二価の芳香族基を表す】の構造単位を有する熱可塑性ポリエステル材料、

(b) 熱可塑性ポリエステル材料に対して約 5 ～ 約 20 重量%のハロゲン化された有機難燃剤、

(c) 熱可塑性ポリエステル材料に対して約 1 ～ 約 5 重量%の酸化アンチモン、

(d) 熱可塑性ポリエステル材料に対して約 0.25 ～ 約 5 重量%の有機粘土、および

(e) 熱可塑性ポリエステル材料に対して約 0.02 ～ 約 2 重量%のフルオロカーボンポリマーを含む実質的に難燃性の組成物。

【請求項 2】 R が約 2 ～ 約 8 個の炭素原子を含有する二価の炭化水素基を表し、Ar が

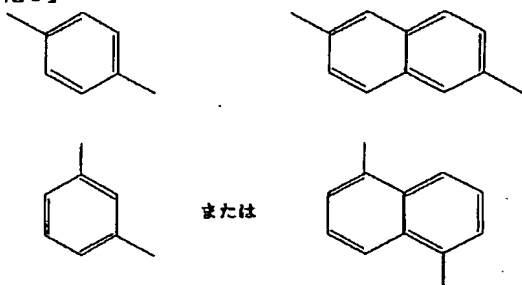
【化 2】



を表す、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】 R が 1, 2 - エチレン、1, 3 - プロピレンまたは 1, 4 - ブチレンであり、Ar が

【化 3】



を表す、請求項 2 記載の組成物。

【請求項 4】 熱可塑性ポリエステル材料が、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(プロピレンテレフタレート)、ポリ(ブチレンテレフタレート)、またはポリ(エチレンナフタレンジカルボキシレート)である、請求項 3 記載の組成物。

【請求項 5】 熱可塑性ポリエステルがポリ(ブチレンテレフタレート)である、請求項 4 記載の組成物。

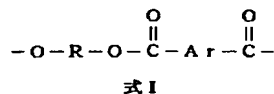
【請求項 6】 有機粘土が有機陽イオン交換された層状シリケートからなる、請求項 3 記載の組成物。

【請求項 7】 酸化アンチモンが(一)酸化アンチモン、三酸化アンチモンまたは四酸化アンチモンである、請求項 3 記載の組成物。

【請求項 8】 酸化アンチモンが三酸化アンチモンである、請求項 7 記載の組成物。

【請求項 9】 (a) 式 I

【化 4】



【式中、R は約 2 ～ 約 20 個の炭素原子を含有する炭化水素基を表し、Ar は C₆ ～ C₁₅ で二価の芳香族基を表す】の構造単位を有する熱可塑性ポリエステル材料、

(b) 熱可塑性ポリエステル材料に対して約 10 ～ 約 30 重量%の繊維強化剤、

(c) 熱可塑性ポリエステル材料に対して約 0.1 ～ 約 5 重量%の安定剤、

(d) 熱可塑性ポリエステル材料に対して約 9 ～ 約 20 重量%のハロゲン化された有機難燃剤、

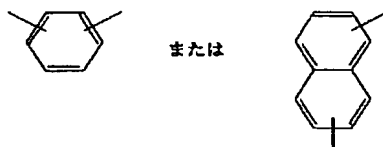
(e) 熱可塑性ポリエステル材料に対して約 0.1 ～ 約 5 重量%の酸化アンチモン、

(f) 熱可塑性ポリエステル材料に対して約 0.25 ～ 約 3 重量%の有機粘土、および

(g) 熱可塑性ポリエステル材料に対して約 0.02 ～ 約 2 重量%のフルオロカーボンポリマーを含む実質的に難燃性の組成物。

【請求項 10】 R が約 2 ～ 約 6 個の炭素原子を含有する二価の炭化水素基を表し、Ar が

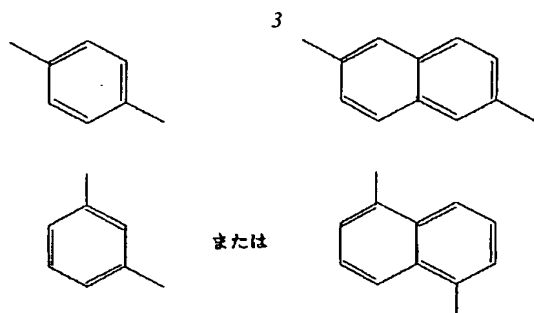
【化 5】



を表す、請求項 9 記載の組成物。

【請求項 11】 R が 1, 2 - エチレン、1, 3 - プロピレンまたは 1, 4 - ブチレンであり、Ar が

【化 6】



を表す、請求項 10 記載の組成物。

【請求項 12】 熱可塑性ポリエステルが、ポリ（エチレンテレフタレート）、ポリ（プロピレンテレフタレート）、ポリ（ブチレンテレフタレート）、またはポリ（エチレンナフタレンジカルボキシレート）である、請求項 11 記載の組成物。

【請求項 13】 熱可塑性ポリエステルがポリ（ブチレンテレフタレート）である、請求項 12 記載の組成物。

【請求項 14】 有機粘土が層状シリケートまたはモンモリロナイトから誘導されたものである、請求項 11 記載の組成物。

【請求項 15】 酸化アンチモンが（一）酸化アンチモン、三酸化アンチモンおよび四酸化アンチモンの中から選択される、請求項 11 記載の組成物。

【請求項 16】 ガラス繊維が熱可塑性ポリエステル材料の約 15～約 25 重量%である、請求項 11 記載の組成物。

【請求項 17】 ハロゲン化された有機難燃剤が熱可塑性ポリエステル材料の約 8～約 12 重量%である、請求項 11 記載の組成物。

【請求項 18】 有機粘土が熱可塑性ポリエステル材料の約 0.25～約 1 重量%である、請求項 11 記載の組成物。

【請求項 19】 フルオロカーボンポリマーがポリテトラフルオロエチレンであり、熱可塑性ポリエステル材料の約 0.04～約 1 重量%である、請求項 18 記載の組成物。

【請求項 20】 有機粘土が有機陽イオン交換された層状シリケートからなる、請求項 11 記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ハロゲン化された難燃剤の量を低減した新規な難燃性組成物に係る。

【0002】

【従来の技術】 難燃性材料としてさまざまな組成物、特にポリマー材料を含む組成物が研究され使用されて来ている。典型的な組成物は、通常、難燃特性を有するハロゲン化された有機化合物をかなりの量含んでいる。米国特許第 4,582,866 号には、臭素を含有する難燃剤を含む難燃性の多ブロックコポリエステル組成物からなる難燃性組成物が開示されている。この臭素化された

難燃剤は難燃性組成物の約 20～約 30%を構成している。

【0003】 米国特許第 3,671,487 号には、ポリエステルを非燃焼性または自己消炎性にするハロゲン化された難燃剤とリン化合物を、ポリエステル樹脂を非滴下性にするポリテトラフルオロエチレン樹脂と共に使用することが記載されている。米国特許第 4,344,878 号には、ポリテトラフルオロエチレンと共に酸化アンチモンと混合したハロゲン含有ポリカーボネートを利用することが記載されている。また米国特許第 5,554,674 号では、アンチモン含有相乗剤を含まず、酸性ピロリン酸金属塩である難燃性増強添加剤を含むハロゲン化された難燃剤が開示されている。

【0004】 難燃材料を取り扱った別の刊行物は欧州特許出願公開第 0132228 号である。この欧州特許出願には、熱可塑性ポリエステル、強化用充填材、塩素または臭素の化合物を単独でまたは酸化アンチモンと組合せて含む有機難燃物質、有機変性層状シリケート、および 6～22 個の炭素を有する脂肪酸の金属塩を含有する難燃性強化ポリエステル組成物が開示されている。

【0005】 ハロゲン化された難燃剤、特に臭素を含有する難燃剤は業界で周知であり、難燃性添加剤として特に有効である。これらの難燃性組成物はそのほとんどが滴下防止剤として有機粘土またはポリテトラフルオロエチレン〔テフロン(Teflon)（登録商標）〕のようなフルオロカーボンポリマーを含んでいる。しかし、臭素その他のハロゲンが環境に及ぼすかもしれない影響の重大性のゆえ、ハロゲン含量の低減した難燃性ブレンドに対する明らかなニーズがある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明の目的は、ハロゲン化された成分の量が少なくなった、好ましくはブレンド全体の 20 重量%以下の難燃性ブレンドを提供することである。

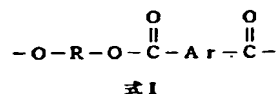
【0007】

【課題を解決するための手段】 驚くべきことに、熱可塑性のポリエステルおよびコポリエステル材料、ハロゲン化された有機化合物ならびに酸化アンチモンを含む難燃性ブレンドの成分として有機粘土とフルオロカーボンポリマーを組合せると、ハロゲン含有化合物の量をかなり低減することができると共に難燃性ブレンド中に用いる酸化アンチモンの量も低減することができるという相乗効果があることが判明した。

【0008】 したがって、本発明は、(a) 式 I

【0009】

【化 7】



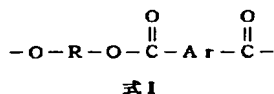
【0010】〔式中、Rは約2～約20個の炭素原子を含有する二価の炭化水素基を表し、ArはC₆～C₁₅の置換または非置換で二価の芳香族基を表す〕の構造単位を有する熱可塑性ポリエステル材料、(b)熱可塑性ポリエステル組成物に対して約5～約20重量%のハロゲン化された有機難燃剤、(c)熱可塑性ポリエステル組成物に対して約1～約5重量%の酸化アンチモン、

(d)熱可塑性ポリエステルに対して約0.25～約5重量%の有機粘土、ならびに(e)熱可塑性ポリエステル材料に対して約0.02～約2重量%のフルオロカーボンポリマーを含む実質的に難燃性の組成物を提供する。

【0011】本発明の第二の局面は、(a)式I

【0012】

【化8】



【0013】(式中、RとArはすでに定義した通りである)の構造単位を有する熱可塑性ポリエステル材料、

(b)熱可塑性ポリエステル材料に対して約10～約30重量%の繊維強化剤、(c)熱可塑性ポリエステル材料に対して約0.1～約5重量%の安定剤、(d)熱可塑性ポリエステル材料に対して約5～約20重量%のハロゲン化された有機難燃剤、(e)熱可塑性ポリエステル材料に対して約0.1～約5重量%の酸化アンチモン、(f)熱可塑性ポリエステル材料に対して約0.25～約5重量%の有機粘土、ならびに(g)熱可塑性ポリエステル材料に対して約0.02～約2重量%のフルオロカーボンポリマーを含む実質的に難燃性のもうひとつの組成物を提供する。

【0014】

【発明の詳細な記述】本発明の好ましい実施態様は、Rが2～8個の炭素原子を含有する二価の炭化水素基を表すものである。好ましいR基は1,2-エチレン、1,3-プロピレンおよび1,4-ブチレンである。別の好ましい態様では、Arが

【0015】

【化9】



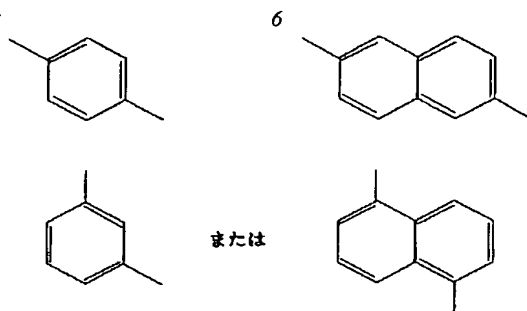
【0016】を表す組成物が提供される。最も好ましい二価の芳香族基は

【0017】

【化10】

(4)

特開平11-189710

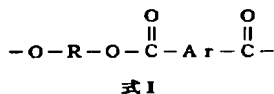


【0018】である。別の好ましい実施態様では、熱可塑性ポリエステルが、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(プロピレンテレフタレート)、ポリ(ブチレンテレフタレート)またはポリ(エチレンナフタレンジカルボキシレート)である組成物が提供される。最も好ましいポリエステルはポリ(ブチレンテレフタレート)である。さらに別の好ましい態様では、有機粘土が有機陽イオン交換された層状シリケートからなる組成物が提供される。別の好ましい実施態様は、酸化アンチモンが(一)酸化アンチモン、三酸化アンチモン、四酸化アンチモンおよび五酸化アンチモンの中から選択される組成物を提供する。三酸化アンチモンが最も好ましい。

【0019】また、本発明は、(a)式I

【0020】

【化11】



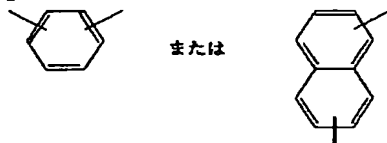
【0021】(式中、RとArはすでに定義した通りである)の構造単位を有する熱可塑性ポリエステル材料、

(b)熱可塑性ポリエステル材料に対して約10～約30重量%の繊維強化剤、(c)熱可塑性ポリエステル材料に対して約0.1～約5重量%の安定剤、(d)熱可塑性ポリエステル材料に対して約5～約20重量%のハロゲン化された有機難燃剤、(e)熱可塑性ポリエステル材料に対して約0.1～約5重量%の酸化アンチモン、(f)熱可塑性ポリエステル材料に対して約0.25～約5重量%の有機粘土、ならびに(g)熱可塑性ポリエステル材料に対して約0.02～約2重量%のフルオロカーボンポリマーを含む実質的に難燃性の別の組成物も提供する。

【0022】好ましい二価の芳香族基Arは

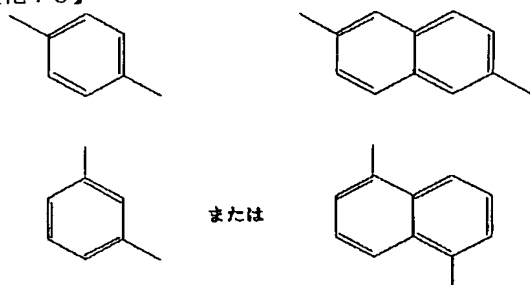
【0023】

【化12】



7

【0024】であり、最も好ましい芳香族基は
【0025】
【化13】



【0026】である。また、Rが約2～約8個の炭素原子を含有する炭化水素基を表す好ましい組成物も提供される。最も好ましい炭化水素基は1,2-エチレン、1,3-プロピレンおよび1,4-ブチレンである。好ましい熱可塑性ポリエステルは、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(プロピレンテレフタレート)、ポリ(ブチレンテレフタレート)、およびポリ(エチレンナフタレンジカルボキシレート)であり、ポリ(ブチレンテレフタレート)が最も好ましい。もうひとつ別の好ましい態様では、有機粘土が層状シリケートから誘導されたものである組成物を提供する。さらに別の好ましい実施態様では、酸化アンチモンが(一)酸化アンチモン、三酸化アンチモンおよび四酸化アンチモンの中から選択される組成物を提供する。三酸化アンチモンが最も好ましい酸化アンチモンである。

【0027】本発明の好ましい態様では、強化材料がガラスおよび炭素を含む組成物を提供する。好ましい組成物は熱可塑性ポリエステル材料に対して約15～約30重量%のガラス繊維を含む。ハロゲン化された有機難燃性添加剤の好ましい量は熱可塑性ポリエステルおよびコポリエステル材料の約8～約12重量%である。別の好ましい組成物は、フルオロカーボンポリマーが熱可塑性ポリエステルおよびコポリエステル材料の約0.25～約1重量%であるものである。特に好ましいフルオロカーボンポリマーはポリテトラフルオロエチレンとそのコポリマーである。さらに別の好ましい実施態様では、ポリテトラフルオロエチレンとそのコポリマーが熱可塑性ポリエステルおよびコポリエステル材料の約0.04～約1重量%である組成物が提供される。

【0028】当業者には認識できるように、本発明の成分としていろいろな材料を使用することができる。使用した各種成分に関する以下の議論は、さまざまな成分を構成する材料のうちのいくつかについての説明である。本発明で熱可塑性ポリエステルとして使用するポリ(ブチレンテレフタレート)(PBT)は約230℃の高い結晶融点と高い結晶化度および高い結晶化速度を有している。これらの特性のため、PBTは各種溶剤および化学薬品に対して抵抗性であると共に、一方では速い成型

8

サイクルで射出成型可能であり、それゆえ成型品に優れた性質が付与され、また製造時の生産率が高くなる。

【0029】二価の基Rは約2～約20個、通常は約2～8個の炭素原子を含有する飽和した二価の脂肪族または脂環式の炭化水素基である。テレフタレートに対する好ましいアルキル部分は1,2-エチレン、1,3-プロピレンまたは1,4-ブチレンである。最も好ましいポリエステルは、ポリ(エチレンテレフタレート)、「PET」、ポリ(ブチレンテレフタレート)、「PBT」、ポリ(エチレンナフタレンジカルボキシレート)、「PEN」、ポリ(プロピレンテレフタレート)、「PPT」、ポリ(ブチレンナフタレンジカルボキシレート)、「PBN」およびこれらの混合物である。しかし、Rによって表される炭化水素基はC₁₋₆のアルキル基またはC₄₋₁₀のシクロアルキル基で置換されていてもよいし、置換されてなくてもよいことが知られている。

【0030】本明細書中で定義してあるように、ArはC₆₋₁₅の二価の芳香族分子部分を表し、これは通常置換されていないが、置換されたフェニレン基やナフチレン基も使用することができる。アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラールキル基、ハロゲン、リン含有基、ニトロ基またはアミノ基で置換された芳香族基を熱可塑性ポリエステルまたはコポリエステルの構造骨格の一部として使用することができるということは業界でよく知られている。ハロゲン化された有機難燃剤はハロゲン化された炭化水素ならびにハロゲン化されたポリカーボネート、ポリエステルおよびポリオレフィンの広いカテゴリーの中に入る。詳細な説明はヒラド(C. J. Hilado)著「プラスチックの可燃性ハンドブック(Flammability Handbook for Plastics)」第三版(引用により本明細書に含まれているものとする)に見ることができる。好ましい難燃剤はハロゲン化されたポリカーボネートおよびこれらのオリゴマーの中から選択される。

【0031】本明細書で使用する酸化アンチモンという用語には、(一)酸化アンチモン、三酸化アンチモンおよび四酸化アンチモンが包含される。本発明はその実施態様のひとつで、適切な無機リン酸塩からなるリン酸塩含有成分を使用する。典型的な無機リン酸塩はリン酸アンモニウムを含むアルカリ金属リン酸塩、酸性アルカリ金属リン酸塩およびアルカリ金属ピロリン酸塩である。

【0032】本発明で使用する有機粘土は、有機構造が化学的に導入されている層状の鉱物から誘導された層状シリケート粘土である。有機構造の代表的な例はトリメチルドデシルアンモニウムイオンおよびN,N'-ジドデシルイミダゾリウムイオンである。格子様の配列を有する粘土層の表面は荷電をもっているため、有機イオンと結合することができる。本発明で使用する層状の鉱物に関して、有機イオンとイオン交換が可能であるという以外は何の制限もない。好ましい有機粘土は、有機陽

イオンおよび／またはオニウム化合物との陽イオン交換を受けた層状鉱物である。そのような層状鉱物の具体例はカオリナイト群およびモンモリロナイト群である。ハイドロマイカ、フェンジャイト、ブランマライト、海緑石（グローコナイト）、セラドン石、などを包含することができるイライト群の鉱物を使用することも本発明の範囲内である。しかし、好ましい層状鉱物としては、白雲母、バーミキュル石、サポー石、ヘクトライトおよびモンモリロナイトのように 2 : 1 層状ケイ酸塩鉱物といわれることが多いものを使用することが多い。モンモリロナイトが好ましいことが多い。上記した層状鉱物は合成することができるが、天然のものが市販されており、それを使用することが最も多い。この層状鉱物の詳細な説明は米国特許第 5, 530, 052 号（引用により本明細書に含まれているものとする）に見ることができる。

【0033】本発明のひとつの態様では、強化用その他の目的でガラス繊維を使用する。これらのガラス充填材は成型品の強度と剛性を増大する。本発明の組成物で強化剤として使用する場合にはガラス繊維またはフィラメント状ガラスが望ましい。最終的に電気用途に使用することになる組成物の場合、比較的ソーダ含量の低い石灰-アルミニウムホウケイ酸塩ガラスからなる繊維状ガラスフィラメントを使用するのが好ましい。これは「E」ガラスといわれている。しかし、電氣的性質がそれ程重要でない場合には他のガラス材料、たとえば「C」ガラスといわれる低ソーダガラスが有用である。これらのフィラメントは、当業者に公知の標準的方法、たとえば蒸気もしくは空気吹付け法、火炎吹付け法、または機械的引張り法によって製造される。プラスチックの強化剤として好ましいフィラメントは機械的引張り法で作成される。

【0034】ガラスフィラメントの長さ、ならびにそれらフィラメントが束ねられて繊維になっているかどうか、および、それら繊維が束ねられてヤーン、ロープもしくはロービングになっているかどうか、または織られてマットなどになっているかどうかについても、本発明にとっては重要ではない。しかし、成型用組成物を製造する際に、長さ約 1/8" ~ 約 2" のチョップトストランドの形態のフィラメント状ガラスを使用するのが便利である。一方、その組成物から成型された物品では、コンパウンディング中にかなりの断片化が起こるので一層短い長さのものが見られる。

【0035】本発明で使用する安定剤は、ポリエステル樹脂で通常見られるエステル交換触媒を不活化する試薬である。具体例としてはリン酸亜鉛とリン酸がある。光安定剤、酸化防止剤などのような他の安定剤も本発明の

表 1

成分

トランスリンク

成分詳細

表面改質したウォラストナイト

組成物に使用することができる。本発明で使用する「フルオロカーボンポリマー」とはポリテトラフルオロエチレンおよびそのコポリマーを意味する。「熱可塑性ポリエステル」という用語はポリエステル材料とコポリエステル材料を包含する。本発明で使用する繊維強化材料には、当業者に公知のガラス、炭素およびその他の強化用材料が包含される。化粧目的には当業者に公知の他の添加剤を加えることができる。また、本発明の難燃性ブレンドを着色するために顔料を加えてもよい。

10 【0036】

【実施例】有機粘土とポリテトラフルオロエチレンのようなフルオロカーボンとを組合せて使用することにより、ハロゲン化された有機難燃剤の量を低減することができるという驚くべき知見を、以下の実施例によって示す。これらの実施例は、有機粘土かフルオロカーボンの一方のみを含有する難燃性ブレンドが望ましい難燃特性をもたないことを示している。すなわち、たとえばフルオロカーボンポリマーであるポリテトラフルオロエチレン [テフロン (Teflon) (登録商標)] 分散液と共に熱可塑性ポリエステル材料に対して約 12 重量%の臭素化された有機難燃剤を含有するが有機粘土を含まない難燃性ブレンド (実施例 3) は UL-94 試験に合格しない。有機粘土と共に熱可塑性ポリエステル材料に対して 12 重量%の臭素化された有機難燃剤を含有するがテフロン (Teflon) (登録商標) 分散液を含まない実施例 5 は UL-94 試験に合格しない。しかし、有機粘土とテフロン (Teflon) (登録商標) 分散液を両方ともブレンドに添加すると (実施例 4)、UL-94 試験に合格する。このことは、より良好な難燃特性にとってはテフロン (Teflon) (登録商標) 分散液と有機粘土の組合せが必要であることを示している。その結果を以下の表に要約する。

30

【0037】実験の詳細

対照試片を作成しその難燃特性を新規な難燃性組成物の難燃特性と比較することによって本発明をさらに例示する。この新規な難燃性組成物は、20mmの対向回転式二軸エクストルーダーを用いて各成分の混合物をコンパウンディングした後射出成型することによって調製した。成分 BC-52 と BC-58 は、グレート・レークス・ケミカルズ (Great Lakes Chemicals) から入手可能な臭素化された BPA ポリカーボネートオリゴマーであり、臭素含量はそれぞれ約 52% と 58% である。T-SAN 成分はポリテトラフルオロエチレン (PTFE) をスチレンアクリロニトリルコポリマーに分散させた分散液であり、PTFE 含量は 50% 以上である。本発明のその他の各種成分は表 1 にまとめて示す。試片のほとんどが厚さ 1/16"、幅 1/2"、長さ 5" であった。

【0038】

11

12

(Translink) 445	
Na モンモリロナイト (Na Mont.)	ソーダ灰処理で精製した天然のモンモリロナイト
Mont. / $C_{12}H_{25}NH_3^+$	ドデシルアンモニウムイオンで陽イオン交換したモンモリロナイト
Mont. / $C_{16}H_{33}N^+ (CH_3)_3$	トリメチルヘキサデシルアンモニウムイオンで陽イオン交換したモンモリロナイト
Mont. / $Im^+ (C_{12}H_{25})_2$	N, N'-ジドデシルイミダゾリウムイオンで陽イオン交換したモンモリロナイト
Mont. / $BI^+ (C_{14}H_{29})_2$	N, N'-ジテトラデシルベンズイミダゾリウムイオンで陽イオン交換したモンモリロナイト
クレイトーン (Claytone) HY	ジメチルジ (水素化タロー) アンモニウムイオンで陽イオン交換したモンモリロナイト
SCPX-896	メチルビスヒドロキシエチル - (水素化タロー) アンモニウムイオンで陽イオン交換したモンモリロナイト
バロックス (Valox) (登録商標) 195	ポリブチレンテレフタレート [重量平均分子量=45,000]
バロックス (Valox) (登録商標) 315	ポリブチレンテレフタレート [重量平均分子量=105,000]
クレイトーン (Claytone) APA	トリエチルセチルアンモニウムイオンで陽イオン交換したモンモリロナイト
Sb ₂ O ₃ conc.	約 85% の酸化アンチモン濃縮物
PETS	ペンタエリトリールテトラステアレート
イルガノックス (Irganox) (登録商標) 1076	3-(3,5-ジ- <i>t</i> -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸オクタデシル
リン酸亜鉛 (Zn Phos.)	リン酸亜鉛、エステル交換抑制剤

表 2

実施例	1	2	3	4	5
	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
バロックス (Valox) (登録商標) 315	69.12	76.74	81.32	81.32	81.4
BC-58	20	15	12	12	12
Sb ₂ O ₃ conc.	10.5	7.88	6.3	6.3	6.3
T-SAN	0.08	0.08	0.08	0.08	-
Zn phos.	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
有機粘土	なし	なし	なし	Claytone HY	Claytone HY
(PBT に対する %)				2	2
UL-94 試験	V-0	V-0	F	V-0	F
合計消炎時間 (秒)	8.80	10.6		10.2	

上記表 2 の実施例は、ポリテトラフルオロエチレン [テフロン (Teflon) (登録商標)] 分散液 (T-SAN) と有機粘土とを両方とも使用することにより、UL-94 試験で V-0 の等級を達成するのに必要な臭素化合物 (BC-58) の量が低減することを示している。すなわち、実施例 2 では 15 重量% の BC-58 が V-0 等級を達成するのに必要であり、12 重量% の BC-58、T-SAN を含有する有機粘土を含有していない

実施例 3 の組成物は UL-94 試験に合格しない。同様に、実施例 5 は、有機粘土の存在下で、T-SAN がないと組成物が UL-94 試験に合格しないことを示している。対照的に、実施例 4 の組成物は有機粘土を含有する以外の点では実施例 3 および 5 と同じであるが V-0 等級を実現している。

【0039】

13

14

表 3

実施例	6	7	8	9	10	11	12
	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
Valox 315	84.45	84.37	84.45	84.29	84.21	84.45	84.45
BC-58	10	10	10	10	10	10	10
Sb ₂ O ₃ conc	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25
T-SAN	0.08	0.08	-	0.16	0.24	-	-
Zn phos.	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
有機粘土	なし	HY*	HY*	なし	なし	HY*	HY*
(PBTに対する%)		1	1			2	3
UL-94 試験	F	V-0	F	F	F	F	F
消炎時間		15.9					
(秒)							

HY* クレイトーン(Claytone)HY

上記実施例 6～12 は T-SAN と有機粘土を両方使用する際の相乗効果を示している。すなわち、10 重量%の臭素化難燃剤と T-SAN および有機粘土の両者を含む実施例 7 は V-0 等級を示すが、実施例 7 と同量の BC-58 と T-SAN を含む有機粘土を含まない実施例 6 は UL-94 試験に合格しない。さらに、実施例 9 と 10 も、実施例 7 と比べて T-SAN の量がそれぞれ 2 倍、3 倍であるのに、有機粘土を含有しないので UL *

*-94 試験に合格しない。これは、T-SAN と有機粘土を両方とも難燃性組成物中に含ませることによって観察される相乗効果を示している。同様に、実施例 11 と 12 も、実施例 7 と比べて有機粘土の量がそれぞれ 2 倍、3 倍であるのに、T-SAN を含有しないので UL -94 試験に合格しない。
【0040】

表 3 (続き)

実施例	13	14	15
	重量%	重量%	重量%
バロックス(Valox) (登録商標)	84.37	84.37	84.37
315			
BC-58	10	10	10
Sb ₂ O ₃ conc.	5.25	5.25	5.25
T-SAN	0.08	0.08	0.08
Zn phos.	0.3	0.3	0.3
有機粘土	Claytone	Claytone	Claytone
	HY	HY	HY
(PBTに対する%)	0.75	0.5	0.25
UL-94 試験	V-0	V-0	V-0
消炎時間 (秒)		15.9	

実施例 7 と同じ組成であるが、それぞれ 0.75、0.5、0.25% の有機粘土を含有している上記実施例 13、14、15 に対する UL-94 試験から、相乗効果がさらに明らかである。これは、T-SAN と有機粘土

の両者を使用することの相乗効果の利点を低レベルの有機粘土でも示している。

【0041】

表 4

実施例	16	17	18	19	20	21
	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
Valox 315	84.37	84.45	84.37	84.45	84.37	84.45
BC-58	10	10	10	10	10	10
Sb ₂ O ₃ conc.	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25
T-SAN	0.08	-	0.08	-	0.08	-
Zn phos.	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
有機粘土	APA ¹	APA ¹	SCPX ²	SCPX ²	Mont ³	Mont ³
(PBTに対する%)	2	2	2	2	2	2

15			16
UL-94 試験	V-O F	V-O F	V-O F
合計消炎時間(秒)	15.8	20.8	35.5
1 クレイトーン(Claytone) A P A			
2 S C P X-896			
3 M o n t. / C ₁₂ H ₂₅ NH ₃ +			

上記実施例もまた、T-SANと有機粘土を難燃性ブレンドに含ませることによって得られる相乗効果によりブレンドの難燃特性が高まることを示している。上記実施例に示されているように、T-SANと有機粘土を両方とも含む難燃性ブレンドはUL-94試験に合格し(実*10

*実施例16、18、20)、T-SANと有機粘土を両方には含んでいない他のもの(実施例17、19、21)はUL-94試験に合格しない。

【0042】

表5

実施例	22	23	24	25	26	27
成分	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
Valox 315 粉末	84.37	84.37	84.37	84.37	84.37	84.37
BC-58	10	10	10	10	10	10
Sb ₂ O ₃ conc.	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25
T-SAN	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
Zn phos.	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Na Mont.	1.0	0.5	0.25			
(PBTに対する%)						
Translink 445				1.0	0.5	0.25
(PBTに対する%)						
UL-94 試験	F	F	F	F	F	F

表5には、天然粘土を含有する実施例を示したが、そのうちのひとつ(Na Mont.)は本発明で使用した有機粘土の前駆体であり、トランスリンク(Translink)445は表面処理した鉱物質充填材である。これらの実施例は、相乗効果を得るには有機粘土が必要であることを※

※示している。実施例22~27がUL-94試験に合格しないという結果に示されているように、有機粘土の前駆体または表面処理した天然の粘土は同じ効果をもたらさない。

【0043】

表6

実施例	28	29	30
	重量%	重量%	重量%
バロックス(Valox) (登録商標) 195	35	35	35
バロックス(Valox) (登録商標) 315	29.3	32.05	30.65
10μガラス繊維	17	17	17
T-SAN	0.6	0.6	0.6
Sb ₂ O ₃ conc.	4.75	4.75	4.75
BC-52	12.75	10	10
クレイトーン(Claytone)HY	---	---	1.4
PETS	0.2	0.2	0.2
Zn phos.	0.2	0.2	0.2
イルガノックス(Irganox) (登録商標) 1076	0.2	0.2	0.2
UL-94 試験	V-0	V-1	V-0

上記表6の実施例はガラス繊維を含有している。実施例29と30を比較すると、実施例30(有機粘土とテフロン(Teflon)(登録商標)分散液の両方を含有している)はUL-94試験でV-0等級を示すのに対して、有機粘土を含有しない実施例29はUL-94等級が劣

る(V-1)。

【0044】UL-94試験は材料の難燃特性を決定するのに使用される。この試験を用いて各種ブレンドの難燃特性を決定した。結果は「V」値を用いて測定した。すなわち、V-0値は優れた難燃特性を示す。より高い

17

「V」値はそれより劣った難燃特性を示す。すなわち、V-0と分類される材料は、火炎燃焼で火炎を当てた後10秒以上炎焼する試験片がなく、各組5つの試験片に対し火炎を10回当てた際の合計火炎燃焼時間が50秒

18

を超えない。標準的なUL-94試験特性は1980年の米国損害保険協会(the Underwriters Laboratories, Inc.) 垂直燃焼試験に従って決定される。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

F I

//(C 08 L 67/02
27:12)

(72)発明者 フランシスカス・ペトラス・マリア・メル
クス
オランダ、4611、エイチエイチ・ベルゲ
ン・オブ・ゾーム、ファブリクストラ
ート、6番

(72)発明者 ヨハネス・ヤコブ・マリア・デモール
オランダ、4623、ビーエー・ベルゲン・オ
ブ・ゾーム、エスペンホフ、22番